

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-260168

(43) Date of publication of application : 16.09.1994

(51) Int.CI.

H01M 4/64
C25D 1/04
H01M 4/02
H01M 4/70
H01M 10/40

(21) Application number : 05-070997

(71) Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22) Date of filing : 05.03.1993

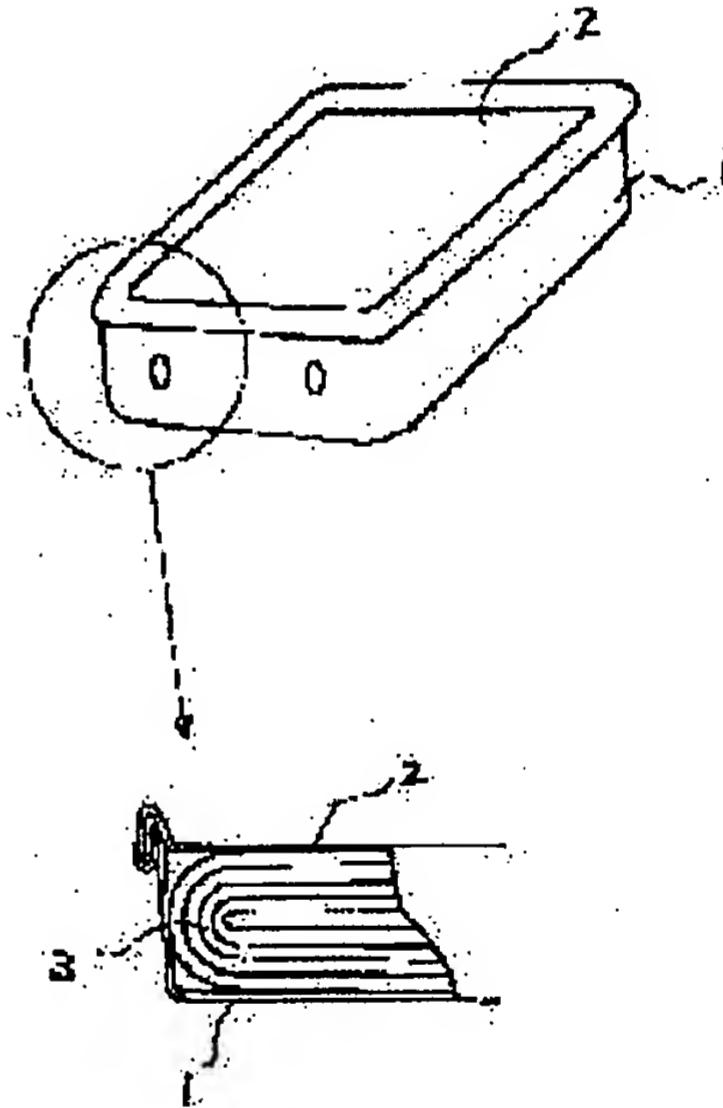
(72) Inventor : TSUKAMOTO HISASHI
YOSHIDA HIROAKI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the tight attachment of a negative electrode with an electricity collector, decrease the amount of a binding agent, and provide an excellent high-rate discharge characteristic by determining specifically the thickness of a metal foil of a negative electrode collector, and forming a surface unevenness having a specific height on each side of the metal foil.

CONSTITUTION: A battery case 1 and a lid plate 2 therefore are made from a steel plate (of 0.22mm thick) through a drawing process, wherein the two sides of the steel plate are coated with a 60 μ m polypropylene film after a chromic acid treatment, and therein a group of electrodes 3 is accommodated. The electricity collector of the negative electrode is made of an electrolytic metal foil consisting of a metal not constituting alloy with lithium or an alloy thereof having a thickness of 50 μ m or less, and each side of the foil is provided with a surface unevenness of a height between 0.1–20 μ m. The metal foil is fabricated by exfoliating a metal film produced on the surface of negative electrode by means of electrolysis. The surface as exfoliation from the negative electrode is re-processed for turning into rough surface by a surface processing such as electroforming or etching, and the surface unevenness of the specified size is formed on each side, and thereby sufficient roughened surfaces are prepared to enhance remarkably the tight attach strength of the active material layer with the collector.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2001-01282
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 26.01.2001
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260168

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 01 M 4/64 | A | | | |
| C 25 D 1/04 | | | | |
| H 01 M 4/02 | D | | | |
| 4/70 | A | | | |
| 10/40 | Z | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-70997

(22)出願日 平成5年(1993)3月5日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 塚本 寿

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 吉田 浩明

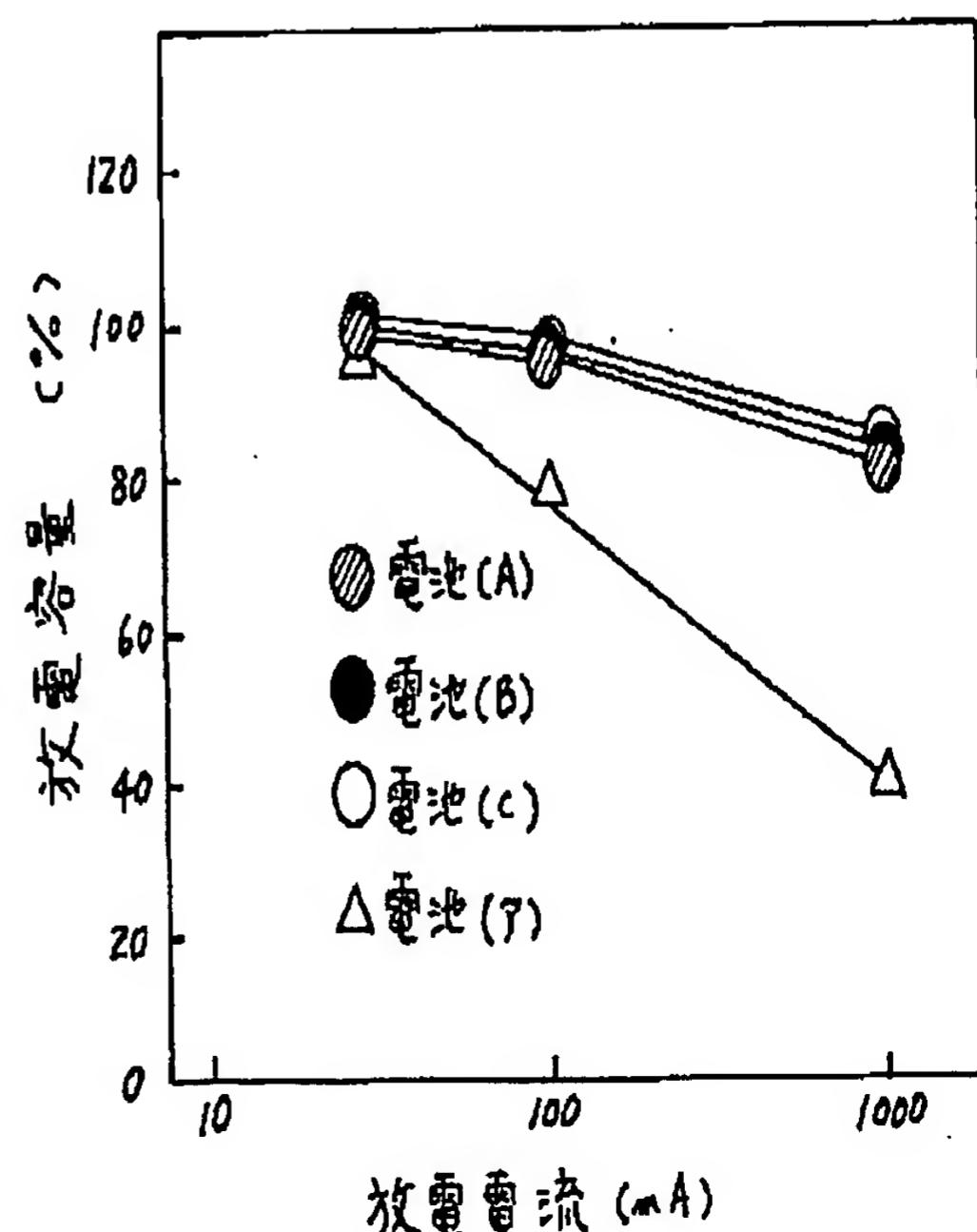
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】負電極と集電体との密着性能を向上させることにより、接着剤量を減少させ、高率放電特性が優れたりチウム二次電池を得る。

【構成】負電極の集電体はリチウムと合金を形成しない金属もしくは合金よりなる金属箔。金属箔は厚さ50μm以下の電解金属箔。金属箔の両面には高さが0.1μm以上で20μm以下の凹凸が形成されている。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】負電極の集電体はリチウムと合金を形成しない金属もしくは合金よりなる金属箔であり、該金属箔は厚さ 50 μm 以下の电解金属箔であり、該金属箔の両面には高さが 0.1 μm 以上で 20 μm 以下の凹凸が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】リチウム二次電池は、高エネルギー密度の新しい電池として期待されている。この電池は、負極の集電体として銅箔、ニッケル箔もしくはステンレス箔などリチウムと合金化しない金属箔を用いている。電気伝導性やコストの点では、銅箔がもっとも優れ、ステンレス箔が劣っている。従来のリチウム二次電池では、もっぱら圧延により製造した金属箔を用いて負電極を製造していた。

【0003】しかし、従来の圧延金属箔を負電極の集電体に用いたリチウム二次電池は、圧延金属箔の表面が極めて平滑であるために活性質層と集電体との接着が弱いという大きな欠点があった。

【0004】例えば、負極活性質としてロンザ人造グラファイト KS 25 (平均粒径 25 μm) を用い、接着剤としてポリフッ化ビニリデンを 12 重量部添加し、圧延金属箔 (20 μm 銅箔) に厚さ 60 μm になるように塗布して従来のリチウム二次電池の負電極を試作した。そして、電極の表面を 1mm 角の碁盤目状にカットして活性質層の脱落の程度を調べる密着強度試験をおこなった。その結果、表 1 に示すように 100 個中 10 個の升目が脱落した。このような弱い密着強度では、電池製造中に負電極活性質が脱落したり、あるいは使用中に電極が崩壊したりするなどの不具合が起こる。

【0005】この欠点を改善するためには、電極に添加する接着剤量を増加させたり、集電体の表面を粗面化する方法がある。しかし、接着剤量の増加は電極性能の低下の原因となり、また集電体表面の粗面化処理（たとえば無機材料の塗布や電鋸もしくはエッチングによる表面処理）は製造コストの増加を招くという問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅箔もしくはニッケル箔などの金属箔を負電極の集電体に用いたリチウム二次電池において、該金属箔として厚さ 50 μm 以下であり、両面に 0.1 μm 以上で 20 μm 以下の凹凸を有する电解金属箔を用いることにより上記課題を解決するものである。

【0007】

【作用】电解金属箔は、电解によって陰極表面に生成した金属膜を剥離させて製造する。この方法では、陽極に対向した面は粗面となり、また陰極から剥離された面も圧延金属箔に比較すれば若干粗面となっている。このため集電体表面の粗面化処理は、あえて必要ない。したがって、コスト上昇という問題が無い。

【0008】さらに、陰極より剥離された面を電鋸やエッチングなどの表面加工によって粗面化再処理し両面を充分粗面にしてやると活性質層と集電体との密着強度が著しく向上する。このような再処理はコスト上昇の問題があるが、50 μm 以下の金属薄膜を製造する方法としては、电解法の方が圧延法よりも生産性が圧倒的に優れているので、表面処理をした电解箔は、従来の圧延金属箔を用いた場合よりもなおコストの面で有利である。

【0009】実際に通常の电解銅箔および両面を粗面化処理した电解銅箔を用いて前記と同様の密着強度試験をおこなったところ、表 1 に示すように両者とも剥離する碁盤目がなかった。

【0010】

【表 1】

活性質層と集電体との密着強度試験結果

| 負極の集電体種類 | 剥離升目数／全升目数 |
|----------------|------------|
| 圧延銅箔 | 10 / 100 |
| 电解銅箔 | 0 / 100 |
| 両面を粗面化処理した电解銅箔 | 0 / 100 |

このように顕著な密着強度の増加が認められたので、後の実施例 (A)、(B) および (C) では、接着剤量を 12 重量部から 10 重量部に減少させている。接着剤量を減少させると電極の有効作用面積が増加するので電池特性は著しく改善される。

【0011】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明

する。

【0012】図 1 に本発明によるリチウム二次電池を示す。このリチウム二次電池 (A) は、厚みが 7.8 mm、幅が 40 mm、長さが 48 mm の角型リチウム二次電池である。電池ケース 1 および電池ケース蓋板 2 は、クロム酸処理後 60 μm のポリプロピレンフィルムで両面をコーティングした鋼板 (厚み 0.22 mm) を絞り

加工して製作した。

【0013】正極板は、活物質のリチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4 、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、91重量部)、導電助材のケッテンブラック (2重量部) および結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末 (7重量部) をN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し $20 \mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔 (正極集電体) に片面が $70 \mu\text{m}$ になるよう両面塗布して得た。

【0014】負極板は、活物質の人造黒鉛 (平均粒径 $25 \mu\text{m}$ 、90重量部) と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末 (10重量部) とをN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し、表面の凹凸が製造工程において陽極と対抗していた面で平均4ミクロン、陰極より引き剥された面で $0.2 \mu\text{m}$ の厚さ $20 \mu\text{m}$ の電解銅箔 (負極集電体) 上に片面厚さ $60 \mu\text{m}$ に両面塗布して得た。これら帯状の電極と微多孔膜セパレータ (厚さ $25 \mu\text{m}$) とを梢円状に巻回して電極群3を形成した。

【0015】前記電極群の電極端子を電池端子と接続した。そして、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを2:1:2の体積比で混合した溶媒に六フッ化燐酸リチウムを1モル/リットル溶解させた電解液を注入後、二重巻締め方式により封口した。この電池は、平均放電電圧が3.7Vで放電容量が1000mA・hである。本電池は、負極板の方が正極板よりも1サイクル目の充放電効率が低いので、以後のサイクルにおいては負極制限電池となる。したがって、電池特性、例えば後で示すような高率放電特性は、負極性能によって規定される。

【0016】つぎに電解銅箔をさらに電解槽中に誘導して両面に銅を電析させていっそう粗面化した。このようにして得られた銅箔 ($20 \mu\text{m}$) は、両面に最大高さ $6 \mu\text{m}$ 、平均高さ $0.5 \mu\text{m}$ の凸部を有する。そして、この銅箔を負極集電体に用いた以外は電池 (A) と同様のリチウム二次電池を実施例の電池 (B) を製作した。

【0017】つぎに電解銅箔を製造する工程において、銅が析出する陰極表面を部分的に絶縁し、かつ電解電流および電圧を細かく変化させることにより、電解銅箔の両面を製造工程中に積極的に粗面化した。すなわち、両面に最大高さ $6 \mu\text{m}$ 、平均高さ $0.5 \mu\text{m}$ の凹凸を有する銅箔 ($20 \mu\text{m}$) を一気に製造した。この方法は、粗面化工程が別に必要無いので負極集電体のコストがやすくなる。このようにして得られた電解銅箔を用いた以外は電池 (A) と同様の構成を有するリチウム二次電池を実施例の電池 (C) を製作した。

【0018】上記実施例では正極活物質としてリチウムマンガンスピネルを用いた場合を示したが、正極活物質は基本的に限定されず、例えばリチウムコバルト複合酸化物、二硫化チタン、二酸化マンガン、リチウムマンガ

ン複合酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなど種々のものを用いてよい。また、負極活物質も基本的に限定されず、黒鉛以外の炭素材料やその他のリチウムインターラクション材料を用いててもよい。さらに、電解質も基本的に限定されず、たとえば有機溶媒として非プロトン溶媒であるエチレンカーボネイトなどの環状エステル類およびテトラハイドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類を単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用い、支持電解質に LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{LiCF}_3\text{SOF}_3$ 、 LiBF_4 などを1種または混合して用いてもよい。また、固体電解質を用いる場合には、リチウムイオン導電性で電気絶縁性のものであれば何を用いてもよいが、代表的なものとして、ポリエチレンオキサイドがあげられる。

【0019】また、電解金属箔を銅箔としたがニッケル箔やステンレス箔などリチウムと合金を形成しない金属もしくは合金であれば何を用いてもよい。また、箔の厚さは、電解金属箔が圧延金属箔に比較してコスト的に有利な $50 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であればどの様な厚さを用いてもよい。

【0020】つぎに負極集電体に圧延銅箔 ($20 \mu\text{m}$) を用いて、充分な密着強度を得るために負極活物質に結着剤を16重量部添加した以外は電池 (A) と同様のリチウム二次電池を従来の電池 (A) とする。結着剤量をこのように増やすと密着強度は、実用上充分なレベルになるが、電極の電気抵抗が増加したり、多孔度が低下するなどの弊害が生じる。

【0021】以上の電池を 100 mA で 4.1 V まで充電したのち、種々の電流値で放電した。その結果を図2に示す。同図より本発明の電池は、従来の電池に比較して高率放電特性が優れていることがわかる。これは、本発明の電池では、負電極と集電体との密着性能が向上したので結着剤量を減少させることができたためである。

【0022】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、生産性を低下させることなく負極板中の結着剤量を減少させることができますので、高率放電特性などの電池特性を向上させることができる。また、電極の崩壊や活物質の脱落に起因する電池ショートなどの問題が少なくなるので電池の信頼性能が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリチウム二次電池を示した図。

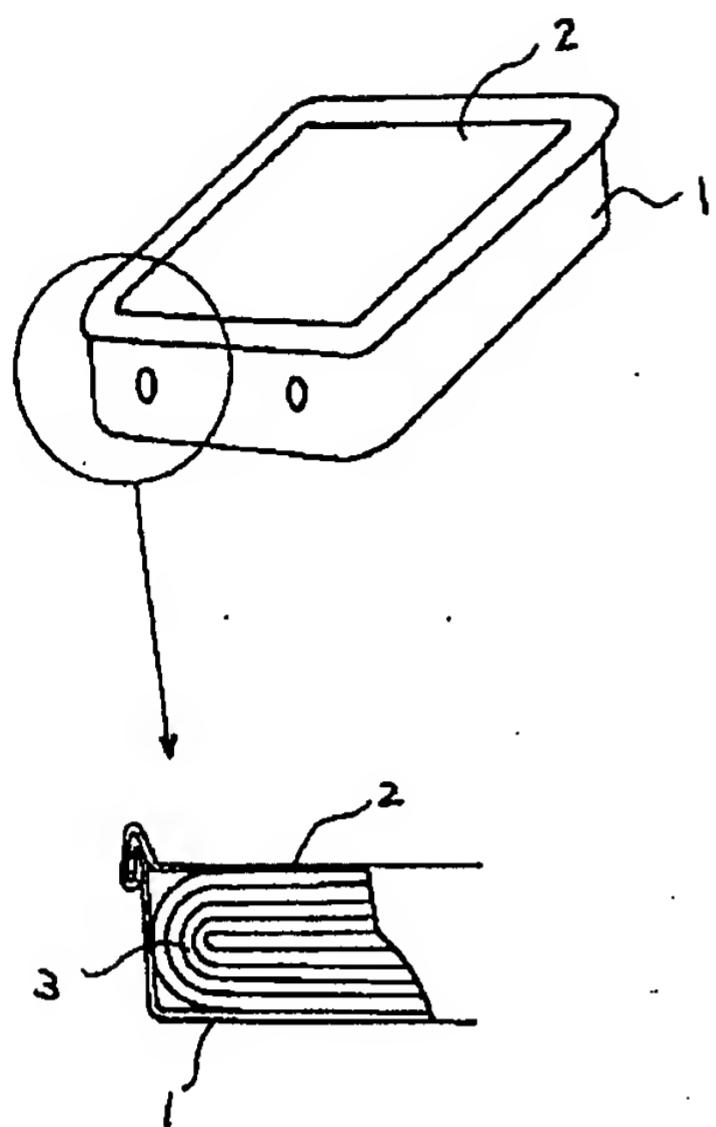
【図2】本発明の電池及び従来の電池を 100 mA で 4.1 V まで充電したのち、種々の電流値で放電した結果を示した図。

【符号の説明】

1 電池ケース

2 電池ケース蓋板

【図1】



【図2】

